

18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 195 12 999 C 2

21 Aktenzeichen: 195 12 999.7-45  
22 Anmeldetag: 6. 4. 1995  
43 Offenlegungstag: 12. 10. 1995  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 9. 1. 2003

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
D 21 H 19/58  
C 08 F 236/04  
// D21H 17:35,  
17:37(C08F 236/04,  
236:06,220:18,218:08,  
220:56,236:18,212:06,  
220:42)

DE 195 12 999 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

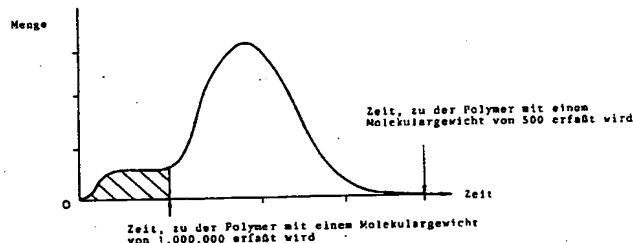
30 Unionspriorität:  
6-092971 06. 04. 1994 JP  
73 Patentinhaber:  
Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP  
74 Vertreter:  
Beetz & Partner, 80538 München

72 Erfinder:  
Iwanaga, Shin-ichiro, Yokkaichi, JP; Shingae,  
Shigeru, Yokkaichi, JP; Morita, Takasi, Yokkaichi,  
JP; Ishikawa, Osamu, Yokkaichi, JP; Nojima,  
Norichika, Yokkaichi, JP

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE 28 21 835 C2  
JP 32-06 200 A

54 Papierbeschichtungszusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung

57 Papierbeschichtungszusammensetzung, die als Binde-  
mittel einen Copolymer-Latex aufweist, der einen Kern/  
Schalen-Aufbau hat, wobei der Kern und die Schale zwei  
unterschiedliche Glasumwandlungstemperaturen auf-  
weisen, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer  
aus:  
a) 20 bis 79,5 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten  
Dienmonomereinheit,  
b) 0,5 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Car-  
bonsäuremonomereinheit und  
c) 20 bis 79,5 Gew.-% einer Einheit aus einem anderen,  
mit den obigen Monomeren copolymerisierbaren Mono-  
mer besteht, wobei a) + b) + c) = 100 Gew.-% sind, und  
die Glasumwandlungstemperatur des Copolymers des  
Kerns  $T_{G,Kern}$  im Bereich von  $-100^{\circ}C$  bis  $0^{\circ}C$  liegt und die  
Glasumwandlungstemperatur des Copolymers der Scha-  
le  $T_{G,Schale}$  im Bereich von  $-5^{\circ}C$  bis  $50^{\circ}C$  liegt, wobei  
 $T_{G,Kern} < T_{G,Schale}$  und der Unterschied zwischen den bei-  
den Glasumwandlungspunkten mindestens  $5^{\circ}C$  beträgt.



DE 195 12 999 C 2

## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft eine Papierbeschichtungszusammensetzung, insbesondere eine Papierbeschichtungszusammensetzung von ausgezeichneter Beschichtungsverarbeitungsfähigkeit und auch ausgezeichneter Druckbarkeit, wie z. B. Druckglanz, Oberflächen glatte, Oberflächenfestigkeit oder Steifheit und Verfahren zu deren Herstellung.
- 5 [0002] Ein beschichtetes Papier mit ausgezeichneter Bedruckbarkeit wurde bisher erzeugt, indem ein Papier mit einer Papierbeschichtungszusammensetzung überzogen wurde, die als Hauptkomponente ein Pigment und ein wäßriges Bindemittel enthält; wegen seiner ausgezeichneten Bindefestigkeit wurde ein Copolymerlatex als Hauptbindemittel für die Papierbeschichtungszusammensetzung verwendet.
- 10 [0003] Mit der neueren Verfeinerung des Drucks und des Hochgeschwindigkeitdrucks wurden die für das beschichtete Papier erforderlichen Anforderungen strenger, und es wurde eine Verbesserung der Bindefestigkeit, Wasserbeständigkeit, Steifheit, Tintenübertragbarkeit, Druckglanzeigenschaft, Blasenbeständigkeit erforderlich. Um die Kosten zu verringern, sollte auch die Menge des Bindemittels stark verringert werden, und daher ergab sich ein Bedürfnis nach einem Bindemittel, das eine ausreichende Oberflächenfestigkeit auch bei verringerter Menge aufweisen kann.
- 15 [0004] Andererseits veränderte sich die Papiererzeugung an sich zu einer Produktion mit höherer Geschwindigkeit und damit zu einer Verbesserung der Beschichtungsverarbeitbarkeit, und zwar zum Verringern der Verunreinigung der Walzenoberfläche, die das Haupthindernis des Betriebs ist; mit anderen Worten wird nun eine Senkung der Haftung (oder des Klebens) des Copolymerlatex besonders benötigt.
- [0005] Was den Copolymerlatex betrifft, der das Hauptbindemittel der Papierbeschichtungszusammensetzung ist, wurde eine Verbesserung der oben erwähnten Eigenschaften, insbesondere der Oberflächenfestigkeit, besonders wichtig; es wurden verbesserte Verfahren, z. B. ein Verfahren, bei dem der Gelgehalt gesteuert wird, oder ein Verfahren, bei dem die Copolymerzusammensetzung variiert wird, vorgeschlagen.
- 20 [0006] Jedoch widersprechen sich alle diese benötigten, physikalischen Eigenschaften gegenseitig, und es ist sehr schwierig, alle Eigenschaften auf einem hohen Niveau auszugleichen.
- 25 [0007] Beispielsweise wurde zur Verbesserung der Bindefestigkeit die Menge eines konjugierten Dienmonomers zur Senkung des Glasumwandlungspunkts des erhaltenen Copolymers erhöht; jedoch verschlechtert sich gemäß diesem Verfahren die Wasserbeständigkeit, Haftung und Klebrigkeit in erheblichem Maße. Wenn der Glasumwandlungspunkt hoch ist, ist die Verschlechterung der Bindefestigkeit und des Druckglanzes jedoch ausgeprägt, obwohl die Wasserbeständigkeit und Steifheit gut sind. Außerdem kann die Verwendung eines Monomers mit einer funktionellen Gruppe in einer großen Menge die Festigkeit verbessern, macht jedoch die Latexviskosität unüblich hoch, verschlechtert die Verarbeitbarkeit merklich und erhöht die Kosten zur Erzeugung des Copolymerlatex.
- 30 [0008] So läßt sich in allen obigen Fällen eine Verbesserung der individuellen Leistung erzielen, doch ist es unmöglich, allen Anforderungen zu genügen. Daher kann den Anforderungen beim Drucken, die strenger werden, gegenwärtig nicht genügt werden.
- 35 [0009] Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um die widersprechenden Eigenschaften in Einklang zu bringen, indem man wenigstens zwei getrennt erzeugte Latexmaterialien mit unterschiedlichen Glasumwandlungspunkten vermischt, doch es war unmöglich, dadurch die angestrebte Wirkung zu erhalten.
- [0010] Es wurde nun aber überraschend gefunden, daß, wenn ein Copolymeranteil mit einer niedrigen Glasumwandlungstemperatur und ein Copolymeranteil mit einer hohen Glasumwandlungstemperatur in einem Latexpartikel vorliegen, die angestrebte Leistung erhalten werden kann, worauf die Erfindung beruht.
- 40 [0011] Die Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, eine Papierbeschichtungszusammensetzung zu entwickeln, mit der die Bindefestigkeit eines beschichteten Papiers erheblich verbessert wird, eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, Steifheit, Tintendruckbarkeit und Druckglanzeigenschaft erhalten werden und die Klebrigkeit verringert wird, und die von ausgezeichneter Beschichtungsverarbeitbarkeit und zur Papierbeschichtung, insbesondere zum Beschichten eines Hochgeschwindigkeits-Offsetdruckpapiers geeignet ist.
- 45 [0012] Gemäß der Erfindung wird eine Papierbeschichtungszusammensetzung vorgesehen, die als ein Bindemittel einen Latex aus einem (hiernach als Komponente A bezeichneten) Copolymer aufweist, das aus (a) 20 bis 79,5 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit, (b) 0,5 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit und (c) 20 bis 79,5 Gew.-% einer Einheit aus einem mit den obigen Monomeren (a) und (b) copolymerisierbaren Vinylmonomer besteht, wobei (a) + (b) + (c) = 100 Gew.-% sind, und die Komponente A zwei Glasumwandlungspunkte im Bereich von -100°C bis 50°C hat, deren Unterschied wenigstens 5°C ist.
- 50 [0013] Bei dieser Erfindung bedeutet die Monomereinheit eine Monomerstruktur nach radikalischer Polymerisation des Monomers.
- [0014] Zunächst wird nachfolgend der Latex der Komponente A erläutert, der als Bindemittel in der Papierbeschichtungszusammensetzung der Erfindung verwendet wird.
- 55 [0015] Die aliphatische, konjugierte Dienmonomereinheit (a), die einer der Bestandteile der Komponente A der Erfindung ist, umfaßt Einheiten von 1,3-Butadien, Isopren, 2-Chlor-1,3-butadien, Chloropren nach radikalischer Polymerisation, und besonders zu bevorzugen sind die Einheiten von 1,3-Butadien nach radikalischer Polymerisation. Diese aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheiten (a) können allein oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.
- 60 [0016] Die aliphatische, konjugierte Dienmonomereinheit (a) ist ein wesentlicher Bestandteil, um das erhaltene Copolymer mit einer geeigneten Flexibilität und Dehnung und auch Schlagbeständigkeit zu versehen. Der verwendete Anteil der Monomereinheit (a) ist 20 bis 79,5 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%. Wenn der Anteil unter 20 Gew.-% liegt, wird das Copolymer zu hart, und die Bindefestigkeit kann nicht verbessert werden. Wenn der Anteil 79,5 Gew.-% überschreitet, wird die Klebrigkeit schlecht.
- 65 [0017] Die ethylenisch ungesättigte Carbonsäuremonomereinheit (b) umfaßt Einheiten von Itaconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure nach radikalischer Polymerisation. Diese ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheiten können allein oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Der verwendete An-

teil dieser ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit (b) ist 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 8 Gew.-% und noch bevorzugter 1 bis 5 Gew.-%. Wenn der Anteil unter 0,5 Gew.-% liegt, ist die Latexstabilität während der Polymerisation niedrig, und ein großer Anteil koaguliert. Wenn der Anteil 10 Gew.-% übersteigt, wächst die Viskosität des Latex erheblich, und die Verarbeitbarkeit wird schlecht.

[0018] Die Einheit (c) des mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbaren Vinylmonomers umfaßt Einheiten von aromatischen Vinylverbindungen, Alkyl(meth)acrylaten, Vinylcyanidverbindungen, Vinylacetat, Acrylamidverbindungen nach radikalischer Polymerisation.

[0019] Unter diesen schließen die aromatischen Vinylverbindungen beispielsweise Styrol, a-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und Chlorstyrol ein; Styrol wird besonders bevorzugt.

[0020] Die Alkyl(meth)acrylate umfassen beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, 2-Cyanoethylacrylat, 2-Cyanoethylmethacrylat; Methylmethacrylat wird besonders bevorzugt.

[0021] Die Vinylcyanidverbindungen umfassen Acrylnitril, Methacrylatnitril; Acrylnitril wird besonders bevorzugt.

[0022] Die Acrylamidverbindungen schließen Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und Alkyl(meth)acrylamide, wie z. B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, ein.

[0023] Diese copolymerisierbaren Vinylmonomereinheiten können allein oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.

[0024] Die obige, copolymerisierbare Vinylmonomereinheit (c) wird eingesetzt, um einen geeigneten Glasumwandlungspunkt des Copolymers einzustellen; der Anteil der enthaltenen Monomereinheit (c) ist 20 bis 79,5 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 69 Gew.-%. Wenn der Anteil 79,5 Gew.-% überschreitet, wird die Komponente A zu hart, und die Bindefestigkeit wird schlechter.

[0025] Die Komponente A weist erfindungsgemäß zwei verschiedene Glasumwandlungspunkte auf. Das kennzeichnende Merkmal der Erfindung liegt darin, daß ein Copolymeranteil mit einem niedrigen Glasumwandlungspunkt und ein Copolymeranteil mit einem hohen Glasumwandlungspunkt in einer und derselben Komponente A vorliegen. Die Komponente A ist keine Mischung zweier Arten von Partikeln, wovon eine einen niedrigen Glasumwandlungspunkt und die andere einen hohen Glasumwandlungspunkt hat.

[0026] Die Komponente A der Erfindung hat zwei Glasumwandlungspunkte im Bereich von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ , einen niedrigen Glasumwandlungspunkt im Bereich von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $-70^{\circ}\text{C}$  bis  $-5^{\circ}\text{C}$ , und einen hohen Glasumwandlungspunkt im Bereich von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $40^{\circ}\text{C}$ . Wenn der hohe Glasumwandlungspunkt höher als  $50^{\circ}\text{C}$  ist, wird die Bindefestigkeit schlechter, und wenn der niedrige Glasumwandlungspunkt unter  $-100^{\circ}\text{C}$  liegt, wird die Klebrigkeit schlecht.

[0027] Die Komponente A weist erfindungsgemäß zwei Glasumwandlungspunkte auf; die zugrundeliegende Problemstellung kann jedoch auch mit Komponenten gelöst werden, die drei oder mehr Glasumwandlungspunkte haben.

[0028] Da jedes der Latexteilchen der Latexkomponente A der Erfindung einen Polymeranteil mit einem niedrigen Glasumwandlungspunkt von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  hat, hat die Komponente A eine hohe Schlagfestigkeit, und daher weist die Zusammensetzung eine hohe Bindefestigkeit auf. Gleichzeitig hat die Komponente A einen Polymeranteil mit einem hohen Glasumwandlungspunkt von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ , und daher können andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. Wasserbeständigkeit, Steifheit, beibehalten werden; die Klebrigkeit ist niedrig, und die Beschichtungsverarbeitbarkeit ist ausgezeichnet.

[0029] Es ist weiterhin wesentlich, daß der Unterschied zwischen den beiden Glasumwandlungspunkten der Komponente A der Erfindung  $5^{\circ}\text{C}$  oder mehr beträgt, bevorzugt  $10^{\circ}\text{C}$  oder mehr und noch bevorzugter  $15^{\circ}\text{C}$  oder mehr. Wenn der Unterschied kleiner als  $5^{\circ}\text{C}$  ist, kann die erfindungsgemäße Aufgabe nicht gelöst werden.

[0030] Bei der Komponente A ist der einen Glasumwandlungspunkt im Bereich von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  aufweisende Polymeranteil vorzugsweise ein (hiernach als Copolymer X bezeichnetes) Copolymer, das aus (a-1) 35 bis 39 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit, (b-1) 5 bis 50 Gew.-% einer Vinylcyanidmonomereinheit, (c-1) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäureeinheit und (d-1) 0 bis 60 Gew.-% einer Einheit aus einem anderen, mit den obigen Monomeren (a-1) bis (c-1) copolymerisierbaren Vinylmonomer besteht, wobei (a-1) + (b-1) + (c-1) + (d-1) = 100 Gew.-% sind, und der Polymeranteil mit einem Glasumwandlungspunkt im Bereich von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  ein (hiernach als Copolymer Y bezeichnetes) Copolymer ist, das aus (a-2) 10 bis 60 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit, (c-2) 0,5 bis 30 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit und (d-2) 10 bis 89,5 Gew.-% einer Einheit aus einem mit den obigen Monomeren (a-2) und (c-2) copolymerisierbaren Vinylmonomer besteht, wobei (a-2) + (c-2) + (d-2) = 100 Gew.-% sind.

[0031] Die aliphatische, konjugierte Dienmonomereinheit (a-1) im Copolymer X schließt erfindungsgemäß die oben für die aliphatische, konjugierte Dienmonomereinheit (a) erwähnten Monomereinheiten ein. Der Anteil der aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit (a-1) im Copolymer X ist 35 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%. Wenn der Anteil der aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit (a-1) im Copolymer X unter 35 Gew.-% liegt, wird die Komponente A zu hart, und die Bindefestigkeit wird schlechter.

[0032] Bei der Erfindung umfaßt die Vinylcyanidmonomereinheit (b-1) im Copolymer X die gleichen Monomereinheiten wie die Vinylcyanidmonomereinheit (b) genannt wurden. Der Anteil der Vinylcyanidmonomereinheit (b-1) im Copolymer X ist 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Wenn der Anteil der Vinylcyanidmonomereinheit (b-1) im Copolymer X unter 5 Gew.-% liegt, wird der Druckglanz merklich niedrig, und wenn der Anteil 50 Gew.-% übersteigt, wird die Komponente A zu hart und die Bindefestigkeit schlechter.

[0033] Die ethylenisch ungesättigte Carbonsäuremonomereinheit (c-1) im Copolymer X umfaßt erfindungsgemäß die oben für die ethylenisch ungesättigte Carbonsäuremonomereinheit (b) genannten Monomereinheiten. Der Anteil der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit (c-1) im Copolymer X beträgt 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0

- bis 1 Gew.-%. Wenn der Anteil der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit im Polymer X über 2 Gew.-% liegt, steigt die Latexviskosität erheblich, und die Verarbeitbarkeit wird schlechter.
- [0034] Bei der Erfindung umfaßt die Einheit (d-1) des mit den Monomeren (a-1) bis (c-1) copolymerisierbaren Monomers die Einheiten, die für die Einheit (c) des mit den obigen Monomeren (a) und (b) copolymerisierbaren Vinylmonomers erwähnt wurden, mit Ausnahme der Vinylcyanidmonomereinheiten.
- [0035] Die Monomereinheit (d-1) ist vorzugsweise eine aromatische Vinylverbindung oder Alkyl(meth)acrylat.
- [0036] Der Mengenanteil dieser Monomereinheit (d-1) beträgt 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%. Wenn der Anteil der Monomereinheit (d-1) im Copolymer X 60 Gew.-% übersteigt, wird die Komponente A zu hart, und die Bindefestigkeit wird schlechter.
- [0037] Bei der Erfindung umfaßt die im Copolymer Y verwendete aliphatische, konjugierte Dienmonomereinheit (a-2) die für die aliphatische, konjugierte Dienmonomereinheit (a) erwähnten Monomereinheiten. Der Anteil der aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit (a-2) im Copolymer Y ist 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%. Wenn der Anteil der aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit (a-2) im Copolymer Y 60 Gew.-% übersteigt, werden die Wasserbeständigkeit und die Antiklebrigkeit der erhaltenen Papierbeschichtungszusammensetzung äußerst stark verringert.
- [0038] Erfindungsgemäß umfaßt die im Copolymer Y verwendete, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuremonomereinheit (c-2) die für die ethylenisch ungesättigte Carbonsäuremonomereinheit (b) erwähnten Einheiten. Der Anteil der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit (c-2) im Copolymer Y ist 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%. Wenn der Anteil der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit (c-2) im Copolymer Y unter 0,5 Gew.-% liegt, wird die Stabilität des Latex schlecht; da er zur Koagulation neigt, nimmt die mechanische und chemische Stabilität ab. Andererseits hat, wenn der Anteil der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit (c-2) im Copolymer Y über 30 Gew.-% liegt, der erhaltene Latex eine zu hohe Viskosität; die Handhabung des Latex wird schwierig; die Verarbeitbarkeit wird verschlechtert, und die Praktikabilität wird unzureichend.
- [0039] Die mit den obigen Monomeren (a-2) und (c-2) copolymerisierbare Einheit (d-2) aus einem Vinylmonomer umfaßt die für die copolymerisierbare Vinylmonomereinheit (c) genannten Monomereinheiten.
- [0040] Die copolymerisierbare Monomereinheit (d-2) ist vorzugsweise eine aromatische Vinylverbindung, ein Alkyl(meth)acrylat oder ein Vinylcyanidmonomer.
- [0041] Der Anteil der Monomereinheit (d-2) im Copolymer Y ist 10 bis 89,5 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 88,5 Gew.-%. Wenn der Anteil der copolymerisierbaren Monomereinheit (d-2) im Copolymer Y unter 10 Gew.-% liegt, wird die Komponente A zu weich, und Antiklebrigkeit und Steifheit der erhaltenen Papierbeschichtungszusammensetzung wird schlechter, während, wenn der Anteil über 89,5 Gew.-% liegt, die Komponente A zu hart wird und eine schlechtere Bindefestigkeit aufweist.
- [0042] Das Verhältnis des Copolymer-X-Anteils zum Copolymer-Y-Anteil in der Komponente A ist derart, daß der Anteil des Copolymer-X-Anteils 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-% und noch bevorzugter 20 bis 70 Gew.-% beträgt. Wenn das Verhältnis des Copolymer-X-Anteils unter 10 Gew.-% liegt, fehlt der erhaltenen Papierbeschichtungszusammensetzung in einigen Fällen die Bindefestigkeit, und wenn das Verhältnis 80 Gew.-% übersteigt, wird die Klebrigkeit schlecht.
- [0043] Bei der Erfindung hat die Komponente A einen Kern-Schalen-Aufbau der Teilchen, bei dem der Copolymer-X-Anteil den Kern bildet und der Copolymer-Y-Anteil die Schale bildet.
- [0044] Die Durchschnittsteilchengröße der Komponente A beträgt erfindungsgemäß vorzugsweise 70 bis 350 nm, bevorzugter 80 bis 250 nm.
- [0045] Bei der Erfindung ist der toluolunlösliche Gehalt der Komponente A vorzugsweise 10 bis 95 Gew.-%, noch bevorzugter 20 bis 90 Gew.-%.
- [0046] Das Verfahren zur Herstellung der Komponente A ist erfindungsgemäß vorzugsweise eine Impfpolymerisation von Monomeren, deren Copolymer einen Glasumwandlungspunkt von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  hat, in der Gegenwart von Impfteilchen aus einem Copolymer mit einem Glasumwandlungspunkt von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ , mit anderen Worten ein Verfahren, das eine Polymerisation einer das Copolymer Y ergebenden Monomermischung in der Gegenwart von aus dem obigen Copolymer X bestehenden Impfteilchen vorsieht.
- [0047] Hierbei wird sowohl bei der Herstellung der Impfteilchen als auch der Impfpolymerisation eine herkömmliche Emulsionspolymerisation durchgeführt.
- [0048] Für die Emulsionspolymerisation kann erfindungsgemäß ein bekanntes Verfahren angewendet werden; die Emulsionspolymerisation kann in einem wäßrigen Lösungsmittel unter Verwendung eines Emulgiermittels, eines Polymerisationsauslösers oder eines Molekulargewichtsmodifikators durchgeführt werden.
- [0049] Dabei umfaßt das Emulgiermittel anionische, nichtionische oder amphotere, grenzflächenaktive Stoffe, und sie können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.
- [0050] Die anionischen, grenzflächenaktiven Stoffe schließen beispielsweise Schwefelsäureester höherer Alkohole, Alkylbenzolsulfonsäuresalze, aliphatische Sulfonsäuresalze oder Schwefelsäureester von Polyethylenglykolalkylethern ein.
- [0051] Als nichtionische, grenzflächenaktive Stoffe werden übliche Alkylester, Alkylether und Alkylvinylether von Polyethylenglykol verwendet.
- [0052] Die amphoteren, grenzflächenaktiven Stoffe umfassen solche, die ein Carbonsäuresalz, ein Schwefelsäureester-salz, ein Sulfonsäuresalz oder ein Phosphorsäuresalz als den anionischen Anteil und ein Aminsalt oder ein quartäres Ammoniumsalz als den kationischen Anteil aufweisen. Insbesondere werden Betaine, wie z. B. Laurylbetain, Stearylbetain oder solche vom Aminosäuretyp, wie z. B. Lauryl- $\beta$ -alanin, Stearyl- $\beta$ -alanin, Lauryl-di(aminoethyl)glycin und Octyldi(aminoethyl)glycin, verwendet.
- [0053] Die Menge des verwendeten Emulgiermittels beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile aller Monomere.
- [0054] Als Polymerisationsinitiator können wasserlösliche Polymerisationsinitiatoren, wie z. B. Natriumpersulfat, Ka-

liumpersulfat, Ammoniumpersulfat; öllösliche Polymerisationsinitiatoren, wie z. B. Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, 2,2'-Azobisisobutyronitril; Polymerisationsinitiatoren vom Redox Typ, in denen das Peroxid mit einem Reduktionsmittel kombiniert ist, allein oder in Kombination verwendet werden.

[0055] Die Menge des verwendeten Polymerisationsinitiators beträgt 0,5 bis 3 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile aller Monomere.

[0056] Bekannte Molekulargewichtsmodifizierer, Chelatbildner, anorganische Elektrolyte können ebenfalls verwendet werden.

[0057] Als Molekulargewichtsmodifizierer können alle gewöhnlich bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Verbindungen genannt werden, beispielsweise halogenierte Kohlenwasserstoff, wie Chloroform, Kohlenstofftetrabromid; Mercaptane, wie n-Hexylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Thioglycol- säure; Xanthogene, wie Dimethylxanthogendisulfid, Diisopropylxanthogendisulfid; Terpinolen; a-Methylstyroldimer.

[0058] Der Mengenanteil des verwendeten Molekulargewichtsmodifizierers beträgt 0,1 bis 5 Gewichtsteile je 100 Ge-  
gewichtsteile aller Monomere.

[0059] Das Polymerisationsverfahren umfaßt 1. ein Verfahren, das vorsieht, vorab das Copolymer X durch Polymeri-  
sation in einem gesonderten Reaktor herzustellen, dieses Copolymer X als Keimteilchen in der gewünschten Menge in  
den Reaktor einzuspeisen und danach die Monomere unter Erhalt des Copolymers Y zu polymerisieren; 2. ein Verfahren,  
das vorsieht, das Copolymer X durch Polymerisation zu erzeugen und die das Copolymer Y ergebenden Monomere in dem-  
selben Reaktor zu polymerisieren. Im übrigen ist bei jedem dieser Verfahren die Polymerisationsumwandlung des  
Copolymers X wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%.

[0060] Zum Beschicken einer das Copolymer Y ergebenden Monomermischung kann die gesamte Menge der Mono-  
mermischung gleichzeitig zugeführt und danach polymerisiert werden, ein Teil der Monomermischung polymerisiert  
und danach kontinuierlich oder diskontinuierlich der Rest zugeführt werden, oder die Monomermischung vom Beginn  
der Polymerisation an kontinuierlich zugeführt werden. Diese Verfahren können auch kombiniert werden.

[0061] Die Polymerisationstemperatur ist gewöhnlich 5 bis 80°C, vorzugsweise 5 bis 50°C im Fall der Polymerisation  
zur Erzeugung des Copolymers X, und 20 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 60°C im Fall der Polymerisation zur Erzeugung  
des Copolymers Y. Die Polymerisationsdauer ist gewöhnlich 10 bis 30 h.

[0062] Bei der Erfindung ist es, wenn ein Latex der Komponente A in einer Zusammensetzung zur Beschichtung eines  
Bahnen-Offsetdruckpapiers verwendet wird, vorzuziehen, daß die Komponente A die folgende Molekulargewichtsver-  
teilung, die durch eine Geldurchdringungschromatographie (hiernach als GPC angegeben) gemessen wird, aufweist.  
Und zwar ist in der Molekulargewichtsverteilung, die durch die in Fig. 1 dargestellte Erfassungskurve wiedergegeben  
wird, in der die Ordinatenachse die Erfassungsmenge und die Abszissenachse die Erfassungszeit angibt, vorzuziehen,  
daß bei Annahme der Fläche des von der Erfassungskurve und der Abszissenachse umgebenen Teils als der Gesamtflä-  
che das Verhältnis, bezogen auf diese Gesamtfläche, der Fläche der eher als die Erfassungszeit, bei der ein Polymer mit  
einem polystyrolreduzierten Molekulargewicht von 1.000.000 nach GPC-Messung erfaßt wird, erfaßten Komponenten,  
d. h. die Fläche des durch die schrägen Linien in Fig. 1 hervorgehobenen Teils 50% oder weniger ist. Dieser Anteil ist  
noch bevorzugter 30% oder weniger, am bevorzugtesten 20% oder weniger.

[0063] Die eher als die Erfassungszeit erfaßten Bestandteile, bei der ein Polymer mit einem polystyrolreduzierten Mo-  
lekulargewicht von 1.000.000 erfaßt wird, sind Copolymere mit superhohem Molekulargewicht oder ihre vernetzten  
Gelbestandteile. Wenn der Anteil der Bestandteile 50% übersteigt, kann keine gute Blasenbeständigkeit erhalten werden.

[0064] Auch muß, damit ein durch Aufbringen der Papierbeschichtungszusammensetzung dieser Erfindung auf ein Papier  
erhaltenes, beschichtetes Papier eine gute Trockenfestigkeit aufweist, das Durchschnittsmolekulargewicht der zwis-  
schen der Erfassungszeit, bei der ein Polymer mit einem polystyrolreduzierten Molekulargewicht von 500 erfaßt wird,  
und der Erfassungszeit, bei der ein Polymer mit einem polystyrolreduzierten Molekulargewicht von 1.000.000 erfaßt  
wird, erfaßten Bestandteile wenigstens 40.000, vorzugsweise wenigstens 50.000 und noch bevorzugter wenigstens  
60.000 sein. Wenn dieses Durchschnittsmolekulargewicht weniger als 40.000 ist, wird kein Überzug mit einer guten  
Trockeneindrückfestigkeit und Naßeindrückfestigkeit aus der Papierbeschichtungszusammensetzung erhalten.

[0065] Die durch die Erfassungskurve in der Tabelle 1 dargestellte Molekulargewichtsverteilung wird durch geeignetes  
Variieren der Polymerisationstemperatur, der Menge eines Molekulargewichtsmodifizierers und des Verfahrens des Zu-  
satzes der Monomere erhalten.

[0066] Übrigens wird bei dieser Erfindung GPC unter den folgenden Bedingungen gemessen:  
Zu 0,3 g eines Copolymerlatex, dessen Feststoffgehalt auf 48 Gew.-% justiert wurde, werden 1 g Wasser und etwa 1 g ei-  
nes Kationenaustauscharzes zugesetzt, das einem Waschen mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser in herkömmlicher  
Weise zur Entfernung der Kationen unterworfen wurde. Anschließend werden 50 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und man  
läßt die erhaltene Mischung zwei Stunden stehen, um das Copolymer in Tetrahydrofuran aufzulösen. Anschließend wird  
die Lösung durch ein Polytetrafluorethylenmembranfilter (Porengröße: 3 µm, von ADVANTEC hergestellt) filtriert, und  
das Filtrat wird als eine Meßprobe verwendet.

Meßvorrichtung: HLC-8020 (von TOSOH CORP. hergestellt)

Art und Teilchengröße des Füllstoffs: Polystyrolgel, 30 µm GMHHR-H (30), von TOSOH CORP. hergestellt

Säulenabmessung: 7,8 mm 2D x 300 mm

Lösungsmittel: Tetrahydrofuran

Probenkonzentration: 0,3 Gew.-%

Gießen: 30 µl

Strömungsdurchsatz: 1 ml/min

Temperatur: 40°C

Detektor: Differentialbrechungsmesser

[0067] Übrigens wird bei der Messung unter Verwendung eines Polystyrolstandardmaterials mit einem bekannten Mo-

lekulargewicht vorab eine Kalibrierungskurve hergestellt, und das daraus erhaltene Molekulargewicht wird als ein polystyrolreduziertes Molekulargewicht angegeben.

[0068] Bei der Erfindung ist die niedrigste Filmbildungstemperatur eines Latex der Komponente A 0 bis 60°C, vorzugsweise 5 bis 50°C, noch bevorzugter 10 bis 40°C. Wenn die Temperatur unter 0°C ist, hat die erhaltene Papierbeschichtungszusammensetzung eine schlechtere Antiklebeigenschaft, und wenn sie 60°C überschreitet, hat die Papierbeschichtungszusammensetzung eine schlechtere Bindefestigkeit.

[0069] Bei der Erfindung ist der Elastizitätsmodul des aus dem Latex der Komponente A erhaltenen Films 9,81 N/mm<sup>2</sup> oder mehr, vorzugsweise 19,62 bis 490,5 N/mm<sup>2</sup>, wenn die Papierbeschichtungszusammensetzung der Erfindung zum Bogen-Offsetdruck verwendet wird, und 49,05 N/mm<sup>2</sup> oder mehr, vorzugsweise 49,05 bis 490,5 N/mm<sup>2</sup>, wenn die Papierbeschichtungszusammensetzung zum Rotations-Offsetdruck verwendet wird.

[0070] Der Elastizitätsmodul des aus dem Latex der Komponente A erhaltenen Films wird durch Trocknen des erhaltenen Komponente-A-Latex auf einer Glasplatte bei 50°C, so daß die Dicke des erhaltenen Films 0,2 mm beträgt, und Unterwerfen des Films einem Autograph AG-500B (von Shimadzu Corp. hergestellt) bei einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/min bei 25°C gemessen.

[0071] Wenn im Fall des Bogen-Offsetdrucks der Elastizitätsmodul des aus dem Latex der Komponente A erhaltenen Films weniger als 9,81 N/mm<sup>2</sup> ist, wird es schwierig, daß die erhaltene Papierbeschichtungszusammensetzung eine ausreichende Steifheit, Naßfestigkeit und Antiklebrigkeit aufweist. Wenn im Fall des Rotations-Offsetdrucks der Elastizitätsmodul des aus dem Latex der Komponente A erhaltenen Films weniger als 49,05 N/mm<sup>2</sup> ist, werden die Steifheit und Antiklebrigkeit der erhaltenen Papierbeschichtungszusammensetzung niedrig.

[0072] Die Papierbeschichtungszusammensetzung dieser Erfindung wird hergestellt, indem ein Latex der obigen Komponente A und, falls erforderlich, andere Bindemittel und verschiedene Verbindungsmittel mit einem anorganischen oder organischen Pigment vermischt werden. Die Menge des zugemischten Latex der obigen Komponente A ist 1 bis 30 Gewichtsteile (als Feststoffe), vorzugsweise 3 bis 25 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile des Pigments. Wenn die Menge des Latex der Komponente A weniger als 1 Gewichtsteil ist, wird die Bindefestigkeit merklich verringert, während im Fall einer Menge von über 30 Gewichtsteilen die Tinten(Farben)-Trocknungsfähigkeit merklich gesenkt wird.

[0073] Das anorganische Pigment umfaßt Ton, Bariumsulfat, Titanoxid, Calciumcarbonat, Satinweiß, Talk, Aluminiumhydroxid und Zinkoxid, und das organische Pigment umfaßt Polystyrol-Latex und Harnstoffformalinharz. Diese können allein oder in Kombination von zwei oder mehr je nach dem Verwendungszweck verwendet werden.

[0074] Das andere Bindemittel schließt herkömmlichen Styrol-Butadien-Latex, Ethylen-Vinylacetat-Latex oder eine Acrylemulsion ein.

[0075] Als weitere Hilfsstoffe können beispielsweise ein Naßfestmittel, ein Pigmentdispersionsmittel, ein Viskositätsmodifizierer, ein Farbpigment, ein fluoreszierender Farbstoff und ein pH-Einsteller nach Bedarf eingesetzt werden.

[0076] Weiter können, wenn die Papierbeschichtungszusammensetzung beim Offsetdruck verwendet wird, als Pigmentbindemittel wasserlösliche Materialien, wie z. B. Casein, modifiziertes Casein, Stärke, modifizierte Stärke, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, falls erforderlich, in Kombination verwendet werden.

[0077] Die erfindungsgemäße Papierbeschichtungszusammensetzung kann insbesondere für Papier für verschiedene Druckarten, wie z. B. Bogen-Offsetdruck, Rotations-Offsetdruck, Buchdruck, Kupfertiefdruck verwendet werden.

[0078] Die Papierbeschichtungszusammensetzung zeigt einen Effekt, wie er durch die herkömmlichen Papierbeschichtungszusammensetzungen nicht erhalten werden kann. Die Zusammensetzung hat, auch wenn der Bindemittelgehalt erheblich gesenkt wird, ausgezeichnete Bindefestigkeit, Druckglanzeigenschaft und Steifheit und ist auch von ausgezeichneter Klebrigkeit- und Blasenbeständigkeit.

[0079] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. Im übrigen gelten in den Beispielen Teile und % nach Gewicht, falls nicht anders angegeben.

#### Herstellung eines Latex der Komponente A

##### Bezugsbeispiele 1 bis 5

##### (1) Bildung des Copolymers X

[0080] Ein mit einem Rührer ausgestatteter, temperatursteuerbarer Autoklav wurde mit 200 Teilen Wasser, 0,5 Teil Natriumdodecylbenzolsulfonat, 1,0 Teil Kaliumpersulfat, 0,5 Teil Natriumbisulfid und dem Molekulargewichtsmodifizierer und den das in der Tabelle 1 gezeigte Copolymer X ergebenden Monomeren gleichzeitig beschickt und bei 45°C 6 h umgesetzt. Es ergab sich eine Polymerisationsumwandlung von wenigstens 70%.

##### (2) Bildung des Copolymers Y

[0081] Anschließend an die Polymerisation in (1) oben wurde eine Mischung des Molekulargewichtsmodifizierers und der das in der Tabelle 1 gezeigte Copolymer Y ergebenden Monomeren kontinuierlich bei 60°C über 7 h hin zugesetzt, um die Polymerisation fortzusetzen. Nach Abschluß des kontinuierlichen Zusetzens ließ man die Reaktion weiter 6 h bei 70°C ablaufen. Die endgültige Polymerisationsumwandlung war 98–99%.

[0082] Die so erhaltene Komponente A wurde den folgenden Messungen unterworfen:

##### Messung des Glasumwandlungspunkts

[0083] Der erhaltene Latex aus der Komponente A wurde 20 h bei 100°C im Vakuum getrocknet, um einen Film zu bilden. Der so erhaltene, getrocknete Film wurde einer Messung durch ein Differentialabstastcalorimeter (von DU PONT DE NEMOURS & COMPANY hergestellt) nach dem ASTM-Verfahren unterworfen.

[0084] Die Durchschnittsteilchengröße des aus dem Copolymer erhaltenen Latex wurde in einer herkömmlichen Weise mittels eines von Coulter hergestellten Submikroanalysators (Modell N4) bestimmt.

#### Messung des Gehalts an toluolunlöslichen Bestandteilen

[0085] Der toluolunlösliche Gehalt des Copolymer-Latex wurde folgendermaßen gemessen: Der pH des Copolymer-Latex wurde auf 8 eingestellt; danach wurde das Copolymer durch Zusatz von Isopropanol koaguliert, und die erhaltene, koagulierte Masse wurde gewaschen und getrocknet, wonach die vorbestimmte Menge (etwa 0,03 g) der Probe 20 h in die vorbestimmte Menge (100 ml) Toluol eingetaucht wurde. Danach wurde die in Toluol eingetauchte Probe durch ein Drahtnetz von 0,142 mm Maschenweite (120 mesh) filtriert, und der Gewichtsprozentsatz der erhaltenen, verbleibenden Feststoffe, bezogen auf das Gewicht der sämtlichen, beschickten Feststoffe, wurde bestimmt.

#### Messung des Elastizitätsmoduls

[0086] Der Elastizitätsmodul des erhaltenen Copolymer-Latex wurde folgendermaßen gemessen: Der erhaltene Copolymer-Latex wurde auf einer Glasplatte bei Raumtemperatur so getrocknet, daß die Filmdicke 0,2 mm betrug. Der Elastizitätsmodul des Films wurde mit einem Autograph AG-500B (von Shimadzu Corp. hergestellt) bei 25°C und einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/min bestimmt.

[0087] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiele 6 bis 8

##### (1) Bildung des Copolymers X

[0088] Ein mit einem Rührer ausgerüsteter, temperatursteuerbarer Autoklav wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat, 0,2 Teil Kaliumpersulfat und den in der Tabelle 2 gezeigten Bestandteilen gleichzeitig beschickt, und bei 45°C 8 h umgesetzt. Bei 70% Polymerisationsumwandlung wurde 0,1 Teil N,N-Diethylhydroxylamin zur Beendigung der Polymerisation zugesetzt. Anschließend wurden die unreaktierten Monomere durch Dampfabbstreifen entfernt, und nach der Abkühlung wurde der Feststoffgehalt auf 25% eingestellt.

##### (2) Bildung des Copolymers Y

[0089] Ein mit einem Rührer ausgerüsteter, temperatursteuerbarer Autoklav, der von dem in (1) oben verwendeten getrennt war, wurde mit 120 Teilen (30 Teilen als Feststoffgehalt) des in (1) oben nach der Feststoffgehaltseinstellung erhaltenen Latex aus dem Copolymer X, 60 Teilen Wasser, 0,5 Teil Natriumdodecylbenzolsulfonat, 1,0 Teil Kaliumpersulfat und den in der Tabelle 2 gezeigten Bestandteilen gleichzeitig beschickt, und bei 65°C 8 h umgesetzt. Die endgültige Polymerisationsumwandlung war 98–99%.

[0090] Der Glasumwandlungspunkt, die Durchschnittsteilchengröße, der toluolunlösliche Gehalt und der Elastizitätsmodul der Komponente A wurde dann bestimmt.

[0091] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiele 1 bis 8

[0092] Unter Verwendung des in jedem der Bezugsbeispiele 1 bis 8 erzeugten Komponente A-Latex wurde eine zum Bogen-Offsetdruck geeignete Papierbeschichtungszusammensetzung nach dem folgenden Rezept hergestellt:

#### Zusammensetzung

Kaolin	70,0 Teile
Calciumcarbonat	30,0 Teile
Natriumpolyacrylat	0,2 Teil
Natriumhydroxid	0,1 Teil
Stärke	4,0 Teile
Komponente A-Latex (als Feststoffe)	10,0 Teile
Wasser	Eine solche Menge, daß der gesamte Feststoffgehalt 60% wurde

[0093] Diese Papierbeschichtungszusammensetzung wurde auf ein zu beschichtendes Ausgangspapier durch ein (von Dumagai Riki Kogyo hergestelltes) motorgetriebenes Messerauftragsgerät so aufgebracht, daß die Menge der auf einer Seite aufgetragenen Zusammensetzung  $18,0 \pm 0,5 \text{ g/m}^2$  betrug, und dann 15 s durch einen elektrischen Heißlufttrockner bei 150°C getrocknet. Das erhaltene, beschichtete Papier ließ man in einem Thermohygrostat bei einer Temperatur von 23°C und einer Feuchtigkeit von 50% 24 h stehen und unterwarf es danach einer viermaligen Superkalanderbehandlung unter den Bedingungen eines Liniendrucks von 981 N/cm und einer Walzentemperatur von 50°C. Die Auswertung des erhaltenen, beschichteten Papiers wurde nach folgenden Verfahren durchgeführt:

# DE 195 12 999 C 2

## 1) Trockeneindruck(pick)-Festigkeit

5 [0094] Der Eindruckgrad, wenn man das Papier mit einer RI-Presse bedruckte, wurde mit dem bloßen Auge beurteilt und mit 5 Noten bewertet. Ein geringerer Eindruckgrad wurde mit einer höheren Note eingestuft. Der Zahlenwert war der Durchschnitt von sechs Auswertungen.

## 2) Naßeindruckfestigkeit

10 [0095] Unter Verwendung einer RI-Presse wurde die Oberfläche eines beschichteten Papiers durch eine "Molton"-Walze angefeuchtet, und danach wurde der Eindruckgrad, wenn das beschichtete Papier mit einer RI-Presse bedruckt war, mit dem bloßen Auge bewertet und mit 5 Noten bewertet. Ein geringerer Eindruckgrad wurde mit einer höheren Note bewertet. Der numerische Wert war der Durchschnitt von sechs Auswertungen.

## 3) Druckglanz

15 [0096] Unter Verwendung einer RI-Presse wurde eine Offsetfarbe festgedruckt, und der Glanz wurde unter einem Winkel von 60° unter Verwendung eines Glanzmessers des Murakami-Typs gemessen.

## 4) Steifheit

20 [0097] Nach JIS P8143 unter Verwendung eines automatischen Clark-Steifheitstesters (von Kumagai Riki Kogyo hergestellt) gemessen.

## 5) Klebrigkeit

25 [0098] Der Latex wurde auf einen PET-Film durch eine No.-18-Stange aufgebracht und 30 s bei 120°C zur Bildung eines Überzugs getrocknet. Dieser aufgebrachte Film wurde auf einem schwarzen Flockenpapier so angebracht, daß die Beschichtung das Flockenpapier kontaktierte, und die erhaltene Einheit wurde durch einen Bank-Superkalander unter den Bedingungen eines Liniendrucks von 1962 N/cm und einer Temperatur von 70°C kontaktgebunden. Der Film wurde vom schwarzen Flockenpapier abgeschält, und der Übertragungsgrad des schwarzen Flockenpapiers auf den Latex wurde visuell auf Basis einer Fünf-Noten-Auswertung ausgewertet. Dem niedrigeren Übertragungsgrad wurde eine höhere Note gegeben. Der Zahlenwert war der Durchschnitt von sechs Auswertungen.

[0099] Die durch die obigen Auswertungsverfahren erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 gezeigt.

## 35 Vergleichsbezugsbeispiele 1 und 2

[0100] In der gleichen Weise wie im Bezugsbeispiel 1 wurden 200 Teile Wasser, 0,5 Teil Natriumdodecylbenzolsulfonat, 1,0 Teil Kaliumpersulfat, 0,5 Teil Natriumbisulfid und der erste Bestandteil aus in der Tabelle 3 gezeigten Molekulargewichtsmodifizierern und Monomeren gleichzeitig in einen mit einem Rührer ausgerüsteten, temperatursteuerbaren Autoklaven eingebracht und bei 60°C 2 h umgesetzt, woraufhin die Polymerisationsumwandlung 90–95% erreichte.

40 [0101] Anschließend wurde der zweite in der Tabelle 3 gezeigte Bestandteil kontinuierlich bei 70°C über 7 h zugesetzt, um die Polymerisation fortzusetzen, und nach Abschluß der kontinuierlichen Zugabe ließ man die Reaktion bei 75°C für weitere 6 h ablaufen, um einen Copolymer-Latex zu erhalten. Die endgültige Polymerisationsumwandlung war 98–99%.

## 45 Vergleichsbezugsbeispiel 3

[0102] In der gleichen Weise wie im Bezugsbeispiel 1 wurden 200 Teile Wasser, 0,5 Teil Natriumdodecylbenzolsulfonat, 1,0 Teil Kaliumpersulfat, 0,5 Teil Natriumbisulfid und der erste aus den in der Tabelle 3 gezeigten Molekulargewichtsmodifizierern und Monomeren bestehende Bestandteil in einen mit einem Rührer ausgerüsteten, temperatursteuerbaren Autoklav gleichzeitig eingebracht und bei 50°C 6 h umgesetzt. Nach Erreichen einer Polymerisationsumwandlung von 80% oder mehr wurde der in der Tabelle 3 gezeigte, zweite Bestandteil anschließend kontinuierlich bei 70°C über 7 h zugesetzt, um die Polymerisation fortzusetzen, und nach Abschluß der kontinuierlichen Zugabe ließ man die Reaktion bei 75°C für weitere 6 h fortschreiten, um einen Copolymer-Latex zu erhalten. Die endgültige Polymerisationsumwandlung war 98–99%.

55

## Vergleichsbeispiele 1 bis 3

[0103] Das gleiche Verfahren wie im Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß der Partikel A-Latex durch jeden der in den Vergleichsbezugsbeispielen 1 bis 3 erhaltenen Copolymer-Latexes ersetzt wurde, um eine Papierbeschichtungszusammensetzung herzustellen, und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde ein beschichtetes Papier unter Verwendung der erhaltenen Papierbeschichtungszusammensetzung hergestellt und der Auswertung der Leistung unterworfen.

60 [0104] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 gezeigt.

65



[0105] In der gleichen Weise wie im Bezugsbeispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Arten und Mengen von Monomer und Molekulargewichtsmodifizierer zu den in der Tabelle 4 gezeigten verändert wurden, wurde ein Copolymer (Komponente A) erhalten.

[0106] Der Glasumwandlungspunkt, die Teilchengröße, der toluolunlösliche Gehalt, der Elastizitätsmodul des Latex der Komponente A wurde in der gleichen Weise wie im Bezugsbeispiel 1 gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 gezeigt.

[0107] Im übrigen wurde die GPC-Messung folgendermaßen durchgeführt:

Zu 0,3 g des Komponente A-Latex, dessen Feststoffgehalt auf 48 Gew.-% justiert worden war, wurden 1 g Wasser und etwa 1 g Kationenaustauschharz zugesetzt, das mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser in herkömmlicher Weise gewaschen wurde, um die Kationen zu entfernen. Nachfolgend wurden 50 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und man ließ die erhaltene Mischung 2 h stehen, um das Copolymer in Tetrahydrofuran aufzulösen. Anschließend wurde die Lösung durch ein Polytetrafluorethylen-Membranfilter (Porengröße: 3 µm, von ADVANTEC hergestellt) filtriert, und das Filtrat wurde als Meßprobe verwendet.

Meßvorrichtung: HLC-8020 (von TOSOH CORP. hergestellt)

Art und Teilchengröße von Füllstoff: Polystyrolgel, 30 µm GMHHR-H (30), von TOSOH CORP. hergestellt

Säulenabmessung: 7,8 mm 2D × 300 mm

Lösungsmittel: Tetrahydrofuran

Probenkonzentration: 0,3 Gew.-%

Gießen: 30 µl

Strömungsdurchsatz: 1 ml/min

Temperatur: 40°C

Detektor: Differentialbeugungsmesser

[0108] Bei der Messung wurde vorab eine Kalibrierkurve unter Verwendung eines Polystyrolstandardmaterials mit einem bekannten Molekulargewicht hergestellt, und das damit erhaltene Molekulargewicht wurde als polystyrolreduziertes Molekulargewicht angegeben.

#### GPC-Meßergebnis 1

[0109] Der Anteil der Fläche der eher als die Erfassungszeit, bei der ein Polymer mit einem polystyrolreduzierten Molekulargewicht von 1.000.000 erfaßt wurde, erfaßten Bestandteile zur Gesamtfläche, die die Fläche des von der Erfassungskurve und der Abzissenachse in Fig. 1 umgeben ist.

#### GPC-Meßergebnis 2

[0110] Das Durchschnittsmolekulargewicht der Bestandteile, die zwischen der Erfassungszeit, bei der ein Polymer mit einem polystyrolreduzierten Molekulargewicht von 500 erfaßt wurde, und der Erfassungszeit, bei der ein Polymer mit einem polystyrolreduzierten Molekulargewicht von 1.000.000 erfaßt wurde.

#### Beispiele 9 bis 13

und

#### Vergleichsbeispiele 4 bis 6

[0111] Das gleiche Verfahren wie im Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß der im Beispiel 1 verwendete Copolymer-Latex durch die in den Bezugsbeispielen 9 bis 13 und den Vergleichsbezugsbeispielen 4 bis 6 erhaltenen Copolymer-Latexes ersetzt wurde, um für den Rotations-Offsetdruck geeignete Papierbeschichtungszusammensetzungen zu erzeugen.

[0112] Jede der Papierbeschichtungszusammensetzungen wurde auf ein zu beschichtendes Ausgangspapier aufgetragen und in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 mit der Ausnahme getrocknet, daß beide Seiten des zu beschichtenden Ausgangspapiers mit der Zusammensetzung beschichtet wurden.

[0113] Die Trockeneindrückfestigkeit, Naßeindrückfestigkeit, der Druckglanz, die Steifheit und die Klebrigkeit jedes der erhaltenen, beschichteten Papiere wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 gemessen. Weiter wurde die Blasenfestigkeit folgendermaßen gemessen:

#### Blasenfestigkeit

[0114] Das doppelbeschichtete Papier wurde einer Feuchtigkeitskonditionierung (etwa 6%) unterworfen und danach in ein erhitztes Ölbad geworfen, und die niedrigste Temperatur, bei der Blasenbildung verursacht wurde, wurde gemessen. Diese Temperatur wird als Blasenbeständigkeit bezeichnet.

# DE 195 12 999 C 2

Tabelle 1

Bestandteil	Beispiel				
	1	2	3	4	5
<u>Copolymer X</u>					
Butadien	20	30	35	24	28
Styrol	5	15	15	-	-
Acrylnitril	5	5	5	16	11,5
Methylmethacrylat	-	-	15	-	-
Itaconsäure	-	-	-	-	0,5
$\alpha$ -Methylstyroldimer	-	0,1	0,1	-	-
Terpinolen	0,1	-	-	-	0,5
t-Dodecylmercaptan	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2
Polymeris.-Umwandlung des Copolymers X (%)	91	89	86	95	87
<u>Copolymer Y</u>					
Butadien	30	20	10	25	20
Styrol	12	12	10	25	19
Acrylnitril	10	10	7	6	7
Methylmethacrylat	15	5	-	10	10
Acrylsäure	1	1	1	2	1
Fumarsäure	2	1	-	-	1
Itaconsäure	-	1	2	2	2
$\alpha$ -Methylstyroldimer	-	0,3	0,2	-	-
Terpinolen	0,5	-	-	-	0,5
t-Dodecylmercaptan	0,5	0,3	0,1	0,4	0,3
Polymeris.-Umwandlung der Komponente A (%)	98	98	99	98	99
Glasumwandlungs- punkt 1 (°C)	-56	-35	-18	-30	-43
Glasumwandlungs- punkt 2 (°C)	0	2	10	4	8
Teilchengröße (nm)	115	125	110	120	135
Toluol-Unlösliches (%)	89	85	79	92	88
Elastizitäts- modul (N/mm <sup>2</sup> )	41,2	45,1	66,7	50,0	63,8

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bestandteil	Beispiel				
	1	2	3	4	5
<u>Physikal. Eigenschaf- ten der Papierzusam- mensetzung</u>					
RI Trockeneindrücke	4,6	4,3	3,7	4,3	4,0
RI Naßeindrücke	4,1	4,3	4,5	4,5	5,0
Druckglanz (%)	78,5	79,6	80,2	79,0	79,5
Steifheit	47,5	50,3	54,2	52,8	55,3
Klebrigkeit	3,5	3,9	4,5	4,5	4,6

Tabelle 2

Bestandteil	Beispiel		
	6	7	8
<u>Copolymer X</u>			
Butadien	70	60	70
Styrol	-	-	15
Acrylnitril	30	40	15
t-Dodecylmercaptan	0,4	0,4	0,5
Polymeris.-Umwandlung des Copolymers X (%)	70	70	70
<u>Copolymer Y</u>			
Butadien	28	25	25
Styrol	24	32	27
Acrylnitril	10	5	10
Methylmethacrylat	5	5	5
Acrylsäure	1	1	1
Fumarsäure	2	1	2
Itaconsäure	-	1	-
$\alpha$ -Methylstyroldimer	-	0,2	-
Terpinolen	0,3	-	-
t-Dodecylmercaptan	0,2	0,3	0,5
Polymeris.-Umwandlung der Komponente A (%)	98	98	99
Glasumwandlungs- punkt 1 (°C)	-43	-31	-46
Glasumwandlungs- punkt 2 (°C)	2	5	7
Teilchengröße (nm)	148	145	150
Toluol-Unlösliches (%)	88	89	78
Elastizitäts- modul (N/mm <sup>2</sup> )	45,1	51,0	61,8

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bestandteil	Beispiel		
	6	7	8
<u>Physikal. Eigenschaf- ten der Papierzusam- mensetzung</u>			
RI Trockeneindrücke	4,9	4,8	4,9
RI Naßeindrücke	4,2	4,9	5,0
Druckglanz (%)	80,5	81,5	79,2
Steifheit	49,3	54,5	50,5
Klebrigkeit	3,7	4,4	4,8

## DE 195 12 999 C 2

Tabelle 3

Bestandteil	Vergleichsbeispiel		
	1	2	3
<u>Erste Komponente</u>			
Butadien	8	8	5
Styrol	4	7	25
Acrylnitril	2	2	3
Methylmethacrylat	3	4	7
Acrylsäure	1	2	-
Fumarsäure	2	2	-
$\alpha$ -Methylstyroldimer	-	0,2	0,1
Terpinolen	0,5	-	-
t-Dodecylmercaptan	0,2	0,3	0,2
Polymeris.-Umwandlung der ersten Komponente (%)	92	91	95
<u>Zweite Komponente</u>			
Butadien	42	28	27
Styrol	18	29	14
Acrylnitril	8	8	8
Methylmethacrylat	12	10	8
Acrylsäure	-	-	1
Itaconsäure	-	-	2
$\alpha$ -Methylstyroldimer	-	0,6	0,3
Terpinolen	0,5	-	-
t-Dodecylmercaptan	0,5	0,2	0,4
Polymeris.-Um- wandlung (%)	99	98	99
Glasumwandlungs- punkt 1 (°C)	-	-	60
Glasumwandlungs- punkt 2 (°C)	-15	5	-3
Teilchengröße (nm)	105	120	110
Toluol-Unlösliches (%)	85	90	87
Elastizitäts- modul (N/mm <sup>2</sup> )	5,9	31,4	7,8

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bestandteil	Vergleichsbeispiel		
	1	2	3
<u>Physikal. Eigenschaften der Papierzusammensetzung</u>			
RI Trockeneindrücke	4,5	2,5	2,5
RI Naßeindrücke	1,0	4,0	1,8
Druckglanz (%)	77,5	76,6	78,2
Steifheit	40,3	55,5	49,5
Klebrigkeit	1,5	4,5	1,9

Tabelle 4

Bestandteil	Beispiel				
	9	10	11	12	13
<u>Copolymer X</u>					
Butadien	21	30	35	27	28
Styrol	-	10	10	-	6,5
Acrylnitril	9	10	10	3	5
Methylmethacrylat	-	-	15	-	-
Itaconsäure	-	-	-	-	0,5
$\alpha$ -Methylstyroidimer	0,1	0,1	0,1	-	-
t-Dodecylmercaptan	0,4	0,5	0,6	0,3	0,4
Polymeris.-Umwandlung des Copolymers X (%)	85	80	78	87	79
<u>Copolymer Y</u>					
Butadien	15	10	5	15	11
Styrol	20	22	12	22	26
Acrylnitril	12	5	5	15	10
Methylmethacrylat	20	10	5	15	10
Acrylsäure	2	1	1	2	1
Fumarsäure	-	-	2	-	-
Itaconsäure	1	2	-	1	2
$\alpha$ -Methylstyroidimer	0,8	0,8	0,5	-	-
Terpinolen	-	-	-	1,0	1,0
t-Dodecylmercaptan	0,8	0,7	0,4	0,6	0,4
Polymeris.-Umwandlung der Komponente A (%)	98	97	99	98	96
Glasumwandlungs- punkt 1 (°C)	-35	-30	-18	-43	-35
Glasumwandlungs- punkt 2 (°C)	25	27	35	20	21
Teilchengröße (nm)	112	121	115	119	117
Toluol-Unlösliches (%)	0	5	18	0	12
GPC-Messungs- ergebnis 1 (%)	12	17	13	8	9
GPC-Messungs- ergebnis 2 (%)	8,5	70*	70*	60*	70*
Elastizitäts- modul (N/mm <sup>2</sup> )	83,4	84,4	105,0	76,5	77,5

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bestandteil	Beispiel				
	9	10	11	12	13
<u>Physikal. Eigenschaften der Papierzusammensetzung:</u>					
RI Trockeneindrücke	4,0	4,5	4,4	4,3	4,2
RI Naßeindrücke	4,8	4,5	4,3	4,0	4,7
Druckglanz (%)	79,5	78,6	80,2	79,0	79,5
Steifheit	49,5	47,3	48,2	47,5	47,9
Klebrigkeit	4,8	4,0	4,5	4,3	4,6
Blasenbeständigkeit (°C)	240	230	240	240	235

\* :  $\times 10^3$

## DE 195 12 999 C 2

Tabelle 5

Bestandteil	Vergleichsbeispiel		
	4	5	6
<u>Copolymer X</u>			
Butadien	7	8	5
Styrol	5	6	8
Acrylnitril	5	4	3
Methylmethacrylat	5	4	7
Acrylsäure	2	1	1
Itaconsäure	1	2	1
$\alpha$ -Methylstyroldimer	0,2	0,2	-
Terpinolen	-	-	0,2
t-Dodecylmercaptan	0,2	0,3	0,2
Polymeris.-Umwandlung des Copolymers X (%)	69	85	89
<u>Copolymer Y</u>			
Butadien	29	32	25
Styrol	15	26	17
Acrylnitril	16	11	15
Methylmethacrylat	15	6	17
Acrylsäure	-	-	1
$\alpha$ -Methylstyroldimer	1,0	0,8	-
Terpinolen	-	-	0,8
t-Dodecylmercaptan	0,9	0,8	0,6
Polymeris.-Umwandlung der Komponente A (%)	99	98	98
Glasumwandlungs- punkt 1 (°C)	-9	-12	-
Glasumwandlungs- punkt 2 (°C)	-	-	11
Teilchengröße (nm)	105	120	110
Toluol-Unlösliches (%)	32	45	62
GPC-Messungs- ergebnis 1	25	38	56
GPC-Messungs- ergebnis 2	30*	20*	20*
Elastizitäts- modul (N/mm <sup>2</sup> )			



Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bestandteil	Vergleichsbeispiel		
	4	5	6
<u>Physikal. Eigenschaften der Papierzusammensetzung</u>			
RI Trockeneindrücke	2,5	3,5	3,0
RI Naßeindrücke	3,0	1,5	3,8
Druckglanz (%)	77,5	76,6	76,2
Steifheit	42,5	41,2	47,2
Klebrigkeit	2,5	1,6	4,2
Blasenbeständigkeit (°C)	235	230	220

\* :  $\times 10^3$ 

## Patentansprüche

1. Papierbeschichtungszusammensetzung, die als Bindemittel einen Copolymer-Latex aufweist, der einen Kern/Schalen-Aufbau hat, wobei der Kern und die Schale zwei unterschiedliche Glasumwandlungstemperaturen aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymer aus:

- a) 20 bis 79,5 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit,
- b) 0,5 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit und
- c) 20 bis 79,5 Gew.-% einer Einheit aus einem anderen, mit den obigen Monomeren copolymerisierbaren Monomer besteht, wobei a) + b) + c) = 100 Gew.-% sind, und

die Glasumwandlungstemperatur des Copolymers des Kerns  $T_{G,Kern}$  im Bereich von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  liegt und die Glasumwandlungstemperatur des Copolymers der Schale  $T_{G,Schale}$  im Bereich von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  liegt, wobei  $T_{G,Kern} < T_{G,Schale}$  und der Unterschied zwischen den beiden Glasumwandlungspunkten mindestens  $5^{\circ}\text{C}$  beträgt.

2. Papierbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Unterschied zwischen den zwei Glasumwandlungspunkten 10 bis  $100^{\circ}\text{C}$  ist.

3. Papierbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Latex aus 20 bis 70 Gew.-% Copolymer des Kerns und aus 30 bis 80 Gew.-% Copolymer der Schale besteht.

4. Papierbeschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Copolymer des Kerns (Copolymer X) aus:

- a1) 35 bis 95 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit,
- b1) 5 bis 50 Gew.-% einer Vinylcyanidmonomereinheit,
- c1) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit und
- d1) 0 bis 60 Gew.-% einer Einheit aus einem anderen, mit den obigen Monomeren a1) bis c1) copolymerisierbaren Vinylmonomer zusammengesetzt ist,

wobei a1) + b1) + c1) + d1) = 100 Gew.-% sind, und

das Copolymer der Schale (Copolymer Y) aus:

- a2) 10 bis 60 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit,
- c2) 0,5 bis 30 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit und
- d2) 10 bis 89,5 Gew.-% einer Einheit aus einem anderen, mit den obigen Monomeren a2) und c2) copolymerisierbaren Monomer zusammengesetzt ist,

wobei a2) + c2) + d2) = 100 Gew.-% sind.

5. Papierbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Monomer d1) unter aromatischen Vinylmonomeren, Alkyl(meth)acrylatmonomeren, Vinylacetat und/oder Acrylamidmonomeren ausgewählt ist.

6. Papierbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Monomer c1) unter aromatischen Vinylmonomeren, Alkyl(meth)acrylatmonomeren, Vinylacetat, Vinylcyanidmonomeren und/oder Acrylamidmonomeren ausgewählt ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Papierbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, bei der als Bindemittel ein Copolymerlatex eingesetzt wird, der durch Polymerisieren von (Y) 10 bis 95 Gewichtsteilen eines Monomerbestands, der aus:

- a2) 10 bis 60 Gew.-% des aliphatischen, konjugierten Dienmonomers,
- b2) 0,5 bis 30 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomers und

## DE 195 12 999 C 2

c2) 10 bis 89,5 Gew.-% eines anderen, mit den obigen Monomeren a2) und b2) copolymerisierbaren Monomers besteht,

wobei a2) + b2) + c2) = 100 Gew.-% sind,

in Gegenwart von (X) 5 bis 90 Gewichtsteilen eines Copolymeres hergestellt wird, das aus:

a1) 35 bis 95 Gew.-% einer aliphatischen, konjugierten Dienmonomereinheit,

b1) 5 bis 50 Gew.-% einer Vinylcyanidmonomereinheit,

c1) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheit und

d1) 0 bis 60 Gew.-% einer Einheit aus einem anderen, mit den obigen Monomeren a1) bis c1) copolymerisierbaren Vinylmonomer besteht,

wobei a1) + b1) + c1) + d1) = 100 Gew.-% sind, und die Gesamtmenge von X und Y 100 Gewichtsteile ist.

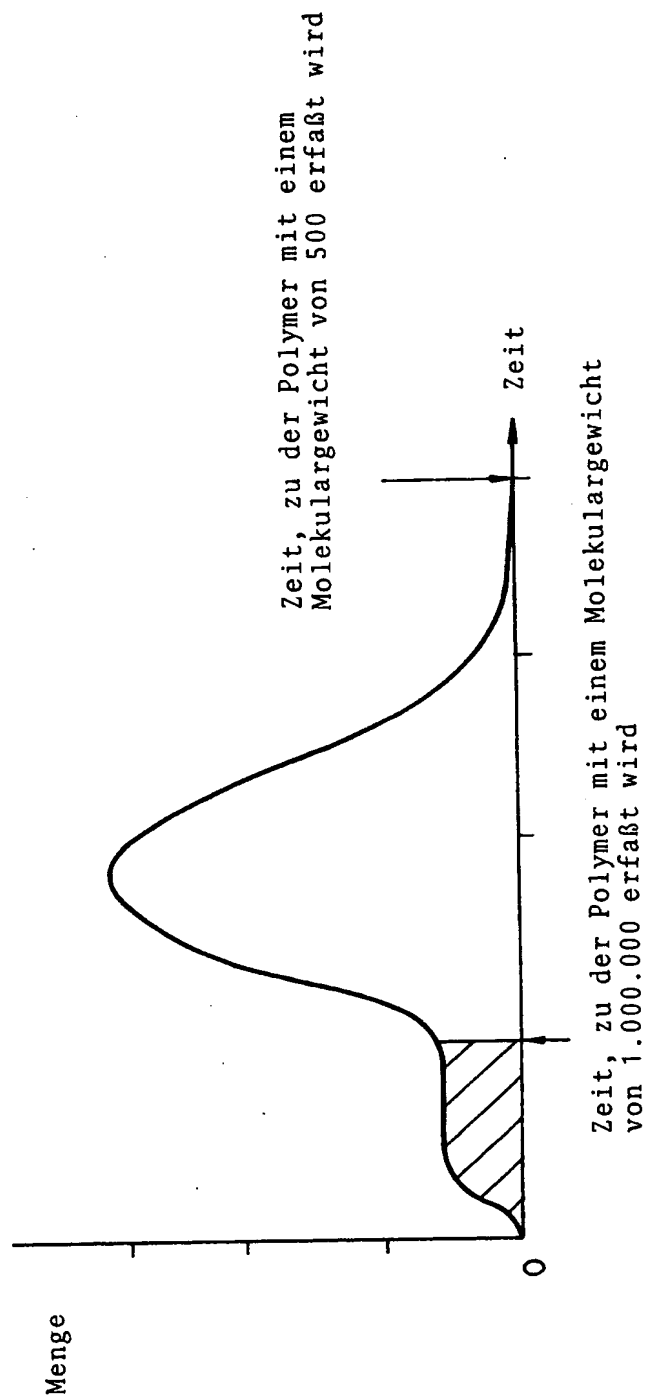
---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

FIG. 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**